

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

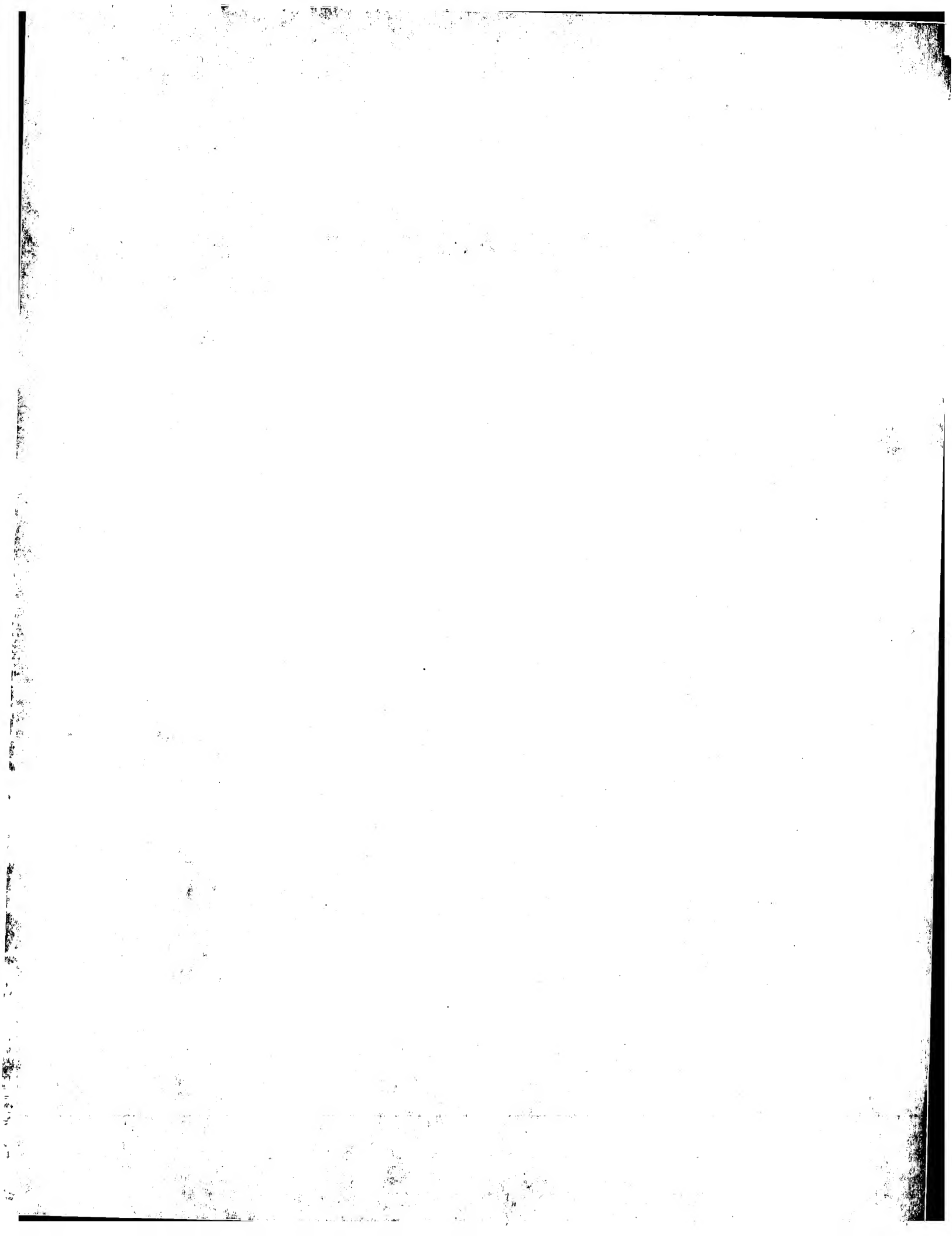
Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**



Oxymethylene polymers

Patent number: DE1520106
Publication date: 1970-01-22
Inventor: MAUND GIBB ALEXANDER RAMSAY; BREWSTER
ROSE JOHN
Applicant: ICI LTD
Classification:
- **international:**
- **european:** C08G2/00, C08G4/00, C08G2/38
Application number: DE19621520106 19621208
Priority number(s): GB19620005573 19620213; GB19620006184
19620216; GB19610044006 19611208

Also published as:

NL286437 (A)
GB1031702 (A)
BE625781 (A)

Abstract not available for DE1520106
Abstract of correspondent: **GB1031702**

A cyclic oligomer of formaldehyde is polymerized with a polyformal, i.e. a polymer containing the recurring unit O-CH₂-O-R where R is a divalent organic radical derived from a diol by removal of the two hydroxyl groups and R may vary in the units and may be -CH₂- providing the polymer contains at least 20% of R groups having at least two adjacent carbon atoms in the chain Troxane (preferred) and tetraoxymethylene are specified cyclic oligomers while specified polyformals are poly-(p-xylylene glycol formal), poly-(ethylene glycol formal), poly-(decamethylene glycol formal), poly-(but-2-ene-1,4-diol formal) and poly-(2,2,4,4-tetramethyl cyclobutane-1,4-diol formal). The polymerization may take place in the presence of an electrophilic catalyst and not more than a very small amount of water, preferably in the presence of a solvent Lewis acid, e.g. boron trifluoride alone or as a complex and ferric chloride are specified catalysts, at 50 DEG to 90 DEG C. under conditions of shear. The copolymer is heated with a weak acid, or with a solution of a base to remove any terminal oxymethylene hydroxide (-OCH₂OH) groups. When treated with the base the copolymer may be in solution either in the base itself or in a mixture of water with a water-miscible alcohol or ketone, or an ether preferably under reflux. The copolymer may then be end-group stabilized, e.g. by reaction with a carboxylic acid anhydride.

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

(51)

Int. Cl.:

C 08 g. 1/16

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

DEUTSCHES PATENTAMT



(52)

Deutsche Kl.: 39 b5, 1/16

(10)

(11)

Offenlegungsschrift 1 520 106

(21)

Aktenzeichen: P 15 20 106.6 (J 22800)

(22)

Anmeldetag: 8. Dezember 1962

(43)

Offenlegungstag: 22. Januar 1970

Ausstellungspriorität: —

(30)

Unionspriorität

(32)

Datum: 8. 12. 1961 13. 2. 1962 16. 2. 1962 23. 11. 1962

(33)

Land: Großbritannien

(31)

Aktenzeichen: 44006-61 5573-62 6184-62 6184-62

(54)

Bezeichnung: Verfahren zur Herstellung von Oxymethylenpolymeren

(61)

Zusatz zu: —

(62)

Ausscheidung aus: —

(71)

Anmelder: Imperial Chemical Industries Ltd., London

Vertreter: Fincke, Dr.-Ing. Hans; Bohr, Dipl.-Ing. Herbert;
Staeger, Dipl.-Ing. Sigurd; Patentanwälte, 8000 München

(72)

Als Erfinder benannt: Gibb, Alexander Ramsay Maund, Troon, Ayrshire;
Rose, John Brewster, St. Albans, Hertfordshire (Großbritannien)

Benachrichtigung gemäß Art. 7 § 1 Abs. 2 Nr. 1 d. Ges. v. 4. 9. 1967 (BGBl. I S. 960): 21. 3. 1969

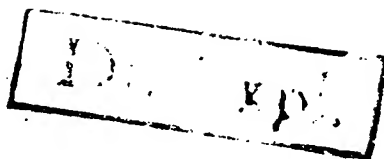
DT 1 520 106

PATENTANWÄLTE
DR.-ING. H. FINCKE
DIPL.-ING. H. BOHR
DIPL.-ING. S. STAEGER

1520106

MÜNCHEN 5
MC

8 Dezember 1962



M 39 039

I.C.I. Case No.
P/N15 750/15 898/15902

B e s c h r e i b u n g
zur Patentanmeldung
der Firma IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES LIMITED
London, S.W.1., Großbritannien
betreffend

"Verfahren zur Herstellung
von Oxymethylen-Polymeren"

Priorität: 8.12.61, Nr. 44006/61 - Großbritannien
13. 2.62, Nr. 5573/62 - Großbritannien
16. 2.62, Nr. 6184/62 - Großbritannien
23.11.62, - Großbritannien

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von
Oxymethylen-Polymeren.

Oxymethylen-Polymere, häufig auch als Polyoxymethylene
bezeichnet, sind Polymere mit sich wiederholenden Einhei-
ten der Struktur $-O-CH_2-$ und können z.B. aus der Poly-

309884/1543
BAD ORIGINAL

merisation von Formaldehyd oder dessen cyclischem Trimer, dem Trioxan, stammen, wie in der brit. Patentschrift 748 836 und der brit. Patentschrift 877 820 beschrieben. Die nach üblichen Homopolymerisationsverfahren hergestellten Polyoxymethylene enthalten im allgemeinen endständige Oxymethylenhydroxy-Gruppen ($-OCH_2OH$); es wurde festgestellt, daß sie einem Abbau beim Erhitzen sogar auf recht mäßige Temperaturen unterliegen. Um diese unerwünschten Eigenschaften zu umgehen, wurde vorgeschlagen, die Hydroxylendgruppen mit Verbindungen umzusetzen, welche die relativ instabile Hydroxylgruppe durch eine stabilere Endgruppe, wie eine Acetat-, Äther- oder eine Urethangruppe, ersetzen.

Es wurde nun festgestellt, daß brauchbare hochmolekulare Oxymethylen-Polymere guter Stabilität durch Polymerisation eines cyclischen Oligomers von Formaldehyd in Gegenwart gewisser Polyformale hergestellt werden können.

Erfindungsgemäß wird ein Mischpolymer geliefert, welches das Produkt der Polymerisation eines cyclischen Oligomers von Formaldehyd, vorzugsweise Trioxan, mit einem Polyformal der nachstehend beschriebenen Art darstellt.

Von den cyclischen Oligomeren von Formaldehyd ist das Tri

oxan wegen seiner einfachen Zugänglichkeit bevorzugt. Tetraoxymethylen ist ein Beispiel eines anderen derartigen cyclischen Oligomers. Unter einem "Polyformal" wird ein Polymer verstanden, das in der Polymerkette die wiederkehrende Einheit $\text{O}-\text{CH}_2-\text{O}-\text{R}-$ besitzt, wobei R ein zweiwertiger organischer Rest ist, der sich von einem Diol durch Entfernen der beiden Hydroxylgruppen ableitet, und wobei R in den Einheiten der Kette variieren und eine $-\text{CH}_2-$ Gruppe sein kann, sofern genügend $-\text{R}-$ Gruppen mit mindestens zwei benachbarten Kohlenstoffatomen in der Polymerkette für das Polyformal vorhanden sind, um mindestens 20% derartiger $-\text{R}-$ Einheiten, berechnet auf die Gesamtzahl von $-\text{R}-$ und $-\text{CH}_2-$ Einheiten in dem Polyformal, zu enthalten.

Erfindungsgemäß werden Polyformale bevorzugt, bei denen der Rest $-\text{R}-$ der gleiche in der Kette bleibt und vorzugsweise, bei denen die Kette die Struktur $\text{XO}-(\text{CH}_2-\text{O}-\text{R}-\text{O})_n\text{Y}$ besitzt, wobei n eine ganze Zahl ist und X und Y Wasserstoffatome oder einwertige organische Reste bedeuten.

Die Polyformale können von Diolen stammen, z.B. durch deren Umsatz mit Formaldehyd oder mit einem Formal, wie Dibutylformal, unter Entfernung eines Alkohols.

909884/1543

BAD ORIGINAL

- 4 -

Geeignete verwendbare Diole sind (a) Glykole mit der Struktur $\text{HO}(\text{CH}_2)_n\text{OH}$ oder deren substituierte Derivate, wobei n einen Wert von mindestens 2 hat und die Substituenten Alkyl-, Alkenyl-, Aryl- oder Aralkylgruppen oder Halogenatome sind, sofern die letzteren nicht geminal zu einer der Hydroxylgruppen stehen, (b) zweiwertige Alkohole mit ungesättigten Bindungen in der Kette zwischen den Hydroxylgruppen, (c) zweiwertige Alkohole der Struktur $\text{HO}(\text{CH}_2)_a\text{-Z-(CH}_2)_b\text{OH}$, wobei a und b ganze Zahlen sind und eine von ihnen den Wert von 2 oder mehr hat, und Z ein zweiwertiges Atom oder eine Gruppe der Struktur -S- , -O- , -SO- , $\text{-SO}_2\text{-}$ oder -CO- ist, und die Wasserstoffatome der Methylengruppen gegebenenfalls substituiert sein können, (d) zweiwertige Alkohole mit einem aromatischen Kern zwischen zwei Hydroxymethylengruppen und (e) Cycloalkylenglykole.

Beispiele für verwendbare Diole sind Äthylenglykol, Diäthylenglykol, Triäthylenglykol, Propylenglykol, Hexamethylenglykol, Decamethylenglykol, 1,3-Cyclobutendiol, 1,1,3,3-Tetramethyl-2,4-cyclobutandiol, 1,4-Cyclohexandiol, bis-(1,4-Hydroxymethyl)-cyclohexan, Neopentylglykol, die isomeren Xylenglykole, ungesättigte Diole, wie Buten-2-diol-1,4 und Penten-2-diol-1,4, Di-(2-hydroxyäthyl)-thioäther, Di-(2-hydroxyäthyl)-sulfon und Di-(2-hydroxyäthyl)-keton.

909884/1543

BAD ORIGINAL

Homologe dieser Dihydroxyverbindungen und deren substituierte Derivate können ebenfalls verwendet werden.

Bevorzugt verwendet werden Polyformale, die sich von Diolen ableiten, welche eine Phenylengruppe in der Kette zwischen den Hydroxymethylengruppen enthalten, da aus diesen Polyformalen hergestellte Mischpolymerisate eine brauchbare thermische Stabilität aufweisen.

Die Polyformale können auch durch Polymerisation von cyclischen Formalen hergestellt werden. 1,3-Dioxolan, 1,3-Dioxan und 1,3,6-Trioxacyclooctan sind wegen ihrer einfachen Zugänglichkeit bevorzugt. Ungesättigte cyclische Formale, wie die aus Buten-2-diol-1,4 und Formaldehyd, die zu einem ungesättigten Polyformal polymerisieren, können ebenfalls verwendet werden. Die aus diesen Polyformalen hergestellten Mischpolymere können gegebenenfalls chemisch modifiziert werden.

Die Polyformale können an den Endgruppen stabilisiert werden durch thermischen Abbau oder Abbau mit milden Säuren und Basen, wie im folgenden beschrieben für die Polymere; dies ist jedoch normalerweise nicht notwendig. Andererseits können sie stabilisiert sein durch Umsetzen der End-

BAD ORIGINAL

909884/1543

gruppe des Polyformals mit einem geeigneten Reagenz unter Bildung einer stabilen Endgruppe, wie im folgenden für die Polymere beschrieben.

Die für das erfindungsgemäße Verfahren bevorzugten Polyformale sind solche, die in geschmolzenem Trioxan oder in der Mischung von Trioxan und einem Lösungsmittel löslich sind, falls eine Polymerisation in Lösung angewendet werden soll.

Bevorzugt sind die Polyformale mit einem Molekulargewicht von mindestens 1 000, insbesondere mindestens 3 000. Die Verwendung von Polyformalen mit einem Molekulargewicht unterhalb 1 000 zur Herstellung der erfindungsgemäßen Mischpolymere gibt Produkte mit niedrigem Molekulargewicht, die im allgemeinen wegen ihrer Kettenübertragungseigenschaften als Formmassen ungeeignet sind. Steigt das Molekulargewicht des Polyformals, so steigt im allgemeinen auch das Molekulargewicht des Endmischpolymers. Eine solche Molekulargewichtserhöhung erniedrigt jedoch die Löslichkeit des Polyformals im Trioxan; es ist deshalb bevorzugt, Polyformale mit einem Molekulargewicht von etwa 3 000 bis etwa 8 000 zu verwenden.

909884/1543

BAD ORIGINAL

- 7 -

Um Produkte mit guten physikalischen Eigenschaften zu erhalten, werden Mischpolymere bevorzugt, die mehr als 50 Mol-% Oxymethylen ($\text{O}-\text{CH}_2-$)-Einheiten, vorzugsweise mindestens 80 Mol-% enthalten. Mischpolymere mit mindestens 90 Mol-% an solchen Einheiten sind zäh, hart und sehr geeignet zum Formen. Bevorzugt ist ein Mischpolymer mit mindestens 0,1 Mol-% und insbesondere mindestens 0,5 Mol-% anderen Einheiten als Oxymethylen-Einheiten, da die Gegenwart geringerer Mengen dieser Einheiten im allgemeinen keinen ausreichenden Einfluß auf die thermische Stabilität des Mischpolymers besitzt. Mischpolymere mit 1,5 bis 5 Mol-% solcher Einheiten haben eine brauchbare Stabilität und Härte und sind gute Formmassen.

Besonders wertvolle Polymere werden erhalten, wenn ihr Molekulargewicht mindestens 15 000, vorzugsweise 20 000 oder mehr beträgt. Ein Molekulargewicht von 20 000 entspricht ungefähr einer Eigenviskosität von 1,0, gemessen in einer 0,5%igen Lösung von p-Chlorphenol mit einem Gehalt von 2% an α -Pinen bei 60°C.

Erfindungsgemäß wird weiterhin ein Verfahren zur Herstellung von hochmolekularen Oxymethylenpolymeren zur Verfügung gestellt, bei dem ein cyclisches Oligomer von Formaldehyd

909884/1543

BAD ORIGINAL

und ein Polyformal der oben beschriebenen Art zusammen polymerisiert werden und die Polymerisation in Gegenwart eines elektrophilen Katalysators und in Gegenwart von nicht mehr als einer sehr kleinen Wassermenge durchgeführt wird.

Das erfindungsgemäße Verfahren ist eine brauchbare Methode zum Einsetzen von Einheiten in die Polymerkette, die nicht auf andere Weise dorthin eingebracht werden können, wie langkettige Alkyleneneinheiten und Einheiten, die Phenylreste in der Kette zwischen den Sauerstoffatomen enthalten (z.B. Xylyleneinheiten).

Die Polymerisation kann in Masse oder in Lösung vorgenommen werden.

Wird eine Blockpolymerisation angewendet, so wird die Polymerisation normalerweise bei einer Temperatur durchgeführt, bei der das polymerisierbare Material in geschmolzener oder im wesentlichen geschmolzener Form vorliegt. Zur Herstellung von hochmolekularen Polymeren, z.B. Polymeren mit einem Molekulargewicht von mehr als 15 000 soll die Polymerisationstemperatur nicht so hoch sein, damit eine wesentliche Depolymerisation stattfindet. Andererseits be-

909884/1543

BAD ORIGINAL

vorzugt man eine Temperatur, bei der das Polyformal in Trioxan löslich ist.

Vorzugsweise führt man die Polymerisation bei Temperaturen von ungefähr 0 bis 100°C, insbesondere 50 bis 90°C durch; gegebenenfalls können auch höhere Temperaturen angewendet werden. Ist die Anwendung von Temperaturen oberhalb etwa 115°C (dem Siedepunkt von Trioxan) erwünscht so soll die Polymerisation bei überatmosphärischem Druck durchgeführt werden.

Wird die Polymerisation in Lösung durchgeführt, so wird ein Polyformal bevorzugt, das in der Mischung von Trioxan und Lösungsmittel löslich ist. Geeignete Lösungsmittel sind Kohlenwasserstoffe, wie Hexan, Heptan, Cyclohexan, Benzol, Toluol und Xylol, sowie chlorierte Kohlenwasserstoffe, wie Methylenchlorid, Chloroform oder Tetrachlorkohlenstoff. Vorzugsweise wird die Polymerisation bei einer genügend hohen Temperatur durchgeführt, um ein Auskristallisieren der polymerisierbaren Verbindung zu vermeiden, jedoch nicht bei einer Temperatur, die oberhalb des Siedepunktes der Lösung bei dem Arbeitsdruck liegt. Die Polymerisation kann gegebenenfalls bei überatmosphärischem Druck durchgeführt werden; dies ist zweckmäßig, da man bei höheren

909884/1543

BAD ORIGINAL

- 10 -

Temperaturen arbeiten kann.

Die Polymerisation kann befriedigend in Gegenwart von sehr geringen Wassermengen durchgeführt werden, wie sie als Verunreinigungen im Oligomer oder dem Polyformal auftreten. Zur Erzielung guter Ausbeuten an hochmolekularem Material werden vorzugsweise praktisch alle Spuren von Wasser aus dem Polymerisationsmedium entfernt.

Für die erfindungsgemäße Polymerisation kann jeder elektrophile Katalysator verwendet werden; Beispiele hierfür sind Lewis-Säuren, Friedel-Crafts-Katalysatoren, elementares Jod, Perchlorsäure und Acetylperchlorat. Von diesen sind Lewis-Säuren, die Halogenide sind, bevorzugt, insbesondere Bortrifluorid liefert sehr gute Ergebnisse. Das Bortrifluorid kann als solches oder ⁱⁿ Form eines seiner Komplexe verwendet werden; Beispiele für Komplexe sind solche mit Wasser, mit organischen Verbindungen mit einem Sauerstoff- oder Schwefelatom, das als Donatoratom wirken kann (z.B. Alkohole, Äther, Säuren und deren Schwefelanaloge), mit organischen Verbindungen mit einem dreiwertigen Stickstoff- oder Phosphoratom (z.B. Amine und Phosphine), und Fluorboratkomplexe, wie solche mit Diazoniumverbindungen. Die angewandte Katalysatormenge liegt im allgemeinen zwischen 0,0001 und 0,1 Gewichtsteil des aktiven Bestandteils je

909884/1543

BAD ORIGINAL

100 Gewichtsteile monomeres Material, wenn man hochmolekulare Produkte, die zum Formen und ähnlichen Verfahren geeignet sind, herstellen will.

Das Molekulargewicht der erfindungsgemäß hergestellten Produkte kann durch Zugabe von Kettenübertragungsmitteln zum Polymerisationsmedium gesteuert werden. Geeignete Kettenübertragungsmittel sind chlorierte Kohlenwasserstoffe, Alkylacetate und Acetale. Vorzugsweise wird die Polymerisation unter Ausschluß von Sauerstoff durchgeführt.

Zweckmäßig wird die Polymerisation in Masse oder in Gegenwart von nur sehr geringen Mengen von Lösungsmitteln durchgeführt, da dann die Notwendigkeit einer kostspieligen Lösungsmittelextraktion und der Rückgewinnungsverfahren vermieden werden kann.

Gemäß einem erfindungsgemäßen Verfahren werden das Polyformal und Trioxan zuerst sorgfältig getrocknet und dann in einen vorgetrockneten Reaktor, wie eine Stahlbombe, gegeben. Der Behälter kann mit Stickstoff gespült werden und der Katalysator wird dann allein oder als Lösung in einem inerten organischen Lösungsmittel zugegeben. Der Behälter wird verschlossen und auf etwa 65°C erhitzt, worauf man

909884/1543

BAD ORIGINAL

die Polymerisation ablaufen läßt. Nach der erforderlichen Zeit wird die Polymerisation beendet. Der Reaktor enthält Polymerisate, nicht umgesetztes Trioxan und Polyformal, sowie Katalysatorrückstände.

Bei der Herstellung von Hochpolymeren, wie oben beschrieben, liegt die Polymerisationstemperatur im allgemeinen niedriger als der Erweichungspunkt der Polymere. Da die entstandenen Polymere im allgemeinen in der Mischung von Monomeren unlöslich sind, ist das Produkt einer Blockpolymerisation gewöhnlich eine krümelige Masse. Zum guten Durchmischen und zur Förderung eines starken Wachstums der Polymerketten und zur Bildung eines leicht verarbeitbaren Pulvers nach beendeter Polymerisation ist es bevorzugt, auf die Polymerisationsmischung während der Blockpolymerisation Scherkräfte auszuüben.

Scherkräfte können durch geeignete Mittel ausgeübt werden, wie intensives Rühren oder Bewegen. Die Polymerisation kann beispielsweise in einem Gefäß, das um eine horizontale Achse rotierbar ist und frei rollende Kugeln, Stäbe o.ä., enthält, wie es in der brit. Patentschrift 749 086 beschrieben ist, durchgeführt werden. Sehr gute Ergebnisse können erhalten werden, wenn die Poly-

909884/1543

BAD ORIGINAL

merisationsbestandteile in einen kontinuierlich arbeitenden Mischer eingebracht werden mit einer Schnecke mit einem unterbrochenen Gewinde in einem zylindrischen Körper, dessen Innenoberfläche Reihen von vorstehenden Zähnen aufweist. Die Schnecke ist so konstruiert, daß sie sowohl rotiert als auch sich hin- und herbewegt, so daß die Zähne an der Wand des zylindrischen Körpers durch die Unterbrechungen in dem Schneckengewinde laufen. In diesem Falle bewegt sich die Polymerisationsmasse schraubenartig mit abwechselnder Vorwärts- und Rückwärtsbewegung vorwärts, wenn sie sich gegen den Auslass hin bewegt. Die Verwendung dieses Mischers hat auch den Vorteil, daß ein kontinuierliches Verfahren angewendet werden kann. Eine geeignete Vorrichtung ist in der Britischen Patentschrift Nr. 626 067 beschrieben.

Gemäss einem anderen erfindungsgemäßen Verfahren werden zuerst das Polyformal und Trioxan sorgfältig getrocknet und dann zusammen mit dem Katalysator in den vorgetrockneten Mischer gegeben, der auf die gewünschte Temperatur geheizt wird. Die Polymerisation findet in dem Mischer statt, der gegebenenfalls unter Druck gehalten werden kann, und das Polymer wird vom anderen Ende des Mixers in Form einer Aufschlämmung oder eines Pulvers entfernt.

Das erhaltene Material enthält das polymere Produkt, Katalysatorrückstände und möglicherweise nichtumgesetztes Trioxan und Polyformal; das Polymerisat enthält das Mischpolymer von Trioxan und dem Polyformal und gegebenenfalls

909884/1543

BAD ORIGINAL

Polyoxymethylene, die von der Homopolymerisation des Trioxans stammen. Die Katalysatorrückstände werden vorzugsweise so rasch wie möglich nach der Polymerisation entfernt, da ihre Gegenwart auch die Zersetzung des Polymerproduktes beschleunigen kann; sie können einfach durch Waschen der Mischung mit einer wässrigen, vorzugsweise einer wässrig-alkalischen Waschlösung entfernt werden. Die Mischung kann beispielsweise mit einer verdünnten ammoniakalischen Lösung oder Natriumhydroxylösung gewaschen werden. Bekanntlich können Lösungsmittel ebenfalls zum Entfernen der Katalysatoren verwendet werden. Während der Entfernung kann das Polymer auch wie unten ausgeführt, stabilisiert werden.

Das nicht umgesetzte Trioxan und jegliches Polyformal können von dem Mischpolymer durch geeignete Mittel, wie Filtration oder Lösungsmittelextraktion abgetrennt werden. Da Trioxan in den meisten üblichen Lösungsmitteln löslich ist, kann es durch Lösungsmittelextraktion abgetrennt werden, z.B. gleichzeitig mit der Entfernung des Katalysators. Das Polyformal kann auch durch Lösungsmittelextraktion extrahiert werden.

Die Gegenwart von Polyoxymethylen-Nebenprodukten kann sich schädlich auf die Stabilität des Materials auswirken. Diesem Nachteil kann durch selektive Zerstörung oder durch Endgruppenstabilisierung dieses Polyoxymethylens abgeholfen werden.

909884/1543

BAD ORIGINAL

Die erfindungsgemäss hergestellten Mischpolymerisate enthalten sowohl Oxymethylengruppen, die sich vom Trioxan ableiten, als auch zweiwertige organische Reste mit 2 oder mehr benachbarten Kohlenstoffatomen in der Polymerkette, die sich von dem Polyformal ableiten. Die Mischpolymerketten können deshalb in terminalen Gruppen der Struktur $-O-CH_2-OH$ oder in anderen Gruppen, die von Polyformal abgeleitet sind, enden. Endet eine Mischpolymerkette mit einer $-O-CH_2OH$ -Gruppe, die leicht beim Erhitzen oder unter alkalischen Bedingungen abspaltbar ist, so kann das Ende der Kette die allgemeine Formel $-O-O-(CH_2O)_nH$ haben, in der n eine ganze Zahl und P der zweiwertige organische Rest mit zwei oder mehr benachbarten Kohlenstoffatomen in der Polymerkette ist, der sich vom Polyformal ableitet und dem Ende der Polymerkette am nächsten steht. Unterwirft man die Mischpolymerkette einem thermischen oder einem alkalischen Abbau, so wird die $-O-CH_2OH$ -Gruppe abgespalten und die unmittelbar darauffolgende Oxymethylengruppe (wenn eine vorhanden ist) erhält ein Wasserstoffatom und wird eine $-O-CH_2OH$ -Gruppe; die Kette hat nun die allgemeine Formel $-P-O-(CH_2O)_{n-1}H$. Diese nächste $-O-CH_2OH$ -Gruppe wird jetzt angegriffen und der Abbau der Kette wird fortlaufend, bis die $-P-O$ -Gruppe erreicht ist. Da die $P-OH$ -Gruppe relativ beständiger gegen die Abspaltung ist, wird der Abbau normalerweise hier haltmachen. Das Mischpolymer kann deshalb entweder stabilisiert werden, indem man es einem solchen Abbau unterwirft, oder durch Endgruppenstabilisation. Es sei be-

909884/1543

BAD ORIGINAL

merkt, daß unter solchen Abbaubedingungen jegliches gegebenenfalls vorhandene Homopolyoxymethylen vollständig abgebaut wird, wenn die Bedingungen genügend energiereich sind.

Wenn man die Polyoxymethylen-Nebenprodukte zerstören und die instabilen Oxymethylenendgruppen aus dem Mischpolymer entfernen will, kann dies in einfacher Weise durch Erhitzen der Mischung in einer inerten Atmosphäre, z.B. unter Stickstoff auf eine Temperatur von etwa 160°C oder darüber, nach Abtrennung der Katalysatorreste erfolgen. Vorzugsweise wendet man nicht zu hohe Temperaturen an, da sonst das Mischpolymer in unerwünschtem Ausmaß abgebaut werden kann. Der selektive Abbau kann auch durch Zugabe einer schwachen Säure, wie Ameisensäure oder Essigsäure, oder einer Base, wie Natronlauge, unterstützt werden; Natronlauge wird allerdings nicht bevorzugt, da sie einen unerwünschten Abbau des Mischpolymers verursachen und hierbei entstandenen Formaldehyd zu zuckerähnlichen Substanzen umwandeln kann.

Die Stabilisation durch Abspaltung dieser instabilen Bestandteile kann durch Behandlung mit einer Base zum Entfernen des Polymerisationskatalysators durchgeführt werden; in diesem bevorzugten Verfahren wird das Polymer mit einer basischen, vorzugsweise ammoniakalischen Lösung bei mäßig erhöhten Temperaturen behandelt. Vermutlich wirkt die basische Lösung nur topochemisch (vgl. beispielsweise Staudinger "Die Hochmolekularen Organischen Ver-

909884/1543

BAD ORIGINAL

bindungen", Seite 231 und 232, 1932). Für eine wirksame Umsetzung wird das Polymer vorzugweise entweder in fein verteiltem Zustand oder in Lösung behandelt. Die Bildung einer Lösung kann durch Arbeiten bei erhöhter Temperatur und erhöhtem Druck begünstigt werden. Der Vorteil eines solchen Verfahrens liegt darin, daß der Katalysator, nicht umgesetztes Trioxan und die Homopolyoxymethylen-Nebenprodukte in einer Stufe aus dem Polymer entfernt werden können. Wird die Lösung gekühlt, so fällt das gewünschte stabile Oxymethylenmischpolymer aus der Lösung aus und kann abgetrennt werden.

Anstelle einer starken ammoniakalischen Lösung kann eine Lösung eines Amins, eines Amids oder eines Alkalihydroxyds, wie Natrium- oder Kaliumhydroxyd, oder ein Salz einer starken Base und schwachen Säure, wie Natriumcarbonat oder Natriumacetat, allein oder in Kombination unter ähnlichen Bedingungen verwendet werden. Das Lösungsmittel kann Wasser oder vorzugweise eine Mischung von Wasser mit einem wassermischbaren Alkohol, mit einem wassermischbaren Keton, wie Aceton, oder einem Äther sein. Die Gegenwart der organischen Verbindung erleichtert es, das polymere Material in Lösung zu bringen.

Wenn man es andererseits bevorzugt, die Endgruppen der Polyoxymethylen-Nebenprodukte und die Oxymethylen-Endgruppen des Mischpolymers zu stabilisieren, so kann die Mischung mit einer geeigneten Verbindung umgesetzt

909884/1543

BAD ORIGINAL

werden, welche die endständigen Hydroxylgruppen des Polyoxymethylens oder des Mischpolymers durch andere Gruppen ersetzt (z.B. Acetat-, Äther- oder Urethangruppen), die relativ stabiler sind. Die Endgruppenstabilisation kann beispielsweise durch Umsetzen der Mischpolymermischung mit einem Carbonsäure, einem Carbonsäureester, einem Carbonsäureanhydrid, einem Alkohol, einem Acetal, einem Isocyanat, einem Orthoester, einem Ketal, einem Orthocarbonat, einem Keton, einem Keten-Keton-Umwandlungsprodukt, einem Äther oder deren substituierten Derivaten, einem Epoxyd, wie Äthylenoxyd oder Propylenoxyd, einem Olefin, wie Butadien oder Styrol, einem Alkylhalogenid, wie tert. Butylchlorid, oder einem Vinylmonomer, wie Acrylnitril oder Acrolein, durchgeführt werden. Die Reaktion mit einem Carbonsäureanhydrid, wie Essigsäureanhydrid, ist bevorzugt.

Das Mischpolymer kann weiterhin gegen Abbau stabilisiert werden durch Zusatz eines geeigneten Stabilisators für das Polyoxymethylen. Geeignete Stabilisatoren sind beispielsweise Hydrazine, Amina, Amide, Amidine, Polyamide, Phenole, substituierte Phenole, mehrkernige Phenole, insbesondere Alkylen-bis-phenole, Harnstoffe, Thioharnstoffe, Chinone und gewisse aromatische Nitroverbindungen, oder deren Gemische. Stabilisatoren gegen die Wirkungen von UV-Licht, wie hydroxy-substituierte Benzophenone, können ebenfalls dem Polymer einverleibt werden. Füllstoffe, Pigmente, Trennmittel, Gleitmittel, Weichmacher u.ä. können ebenfalls zugegeben werden und das Polymer kann mit anderen

909884/1543

BAD ORIGINAL

verträglichen Polymeren gemischt werden.

Die erfindungsgemässen Mischpolymerisate unterscheiden sich von den Produkten der Homopolymerisation des Trioxans.

Die Schmelzpunkte der Mischpolymerisate sind niedriger als die des kristallinen Homopolymerisats, und die Schmelzpunkterniedrigung erhöht sich mit zunehmender Menge von Polyformalresten im Mischpolymer.

Auch die Schmelzpunkte der Mischpolymerisate sind weniger scharf als die des Homopolymers und der Schmelzintervall wird auffallender, wenn die Menge der Polyformalreste in dem Mischpolymer steigt. Die Homopolymeren von Trioxan haben z.B. einen Schmelzpunkt von 170°C ; das Produkt der Polymerisation von Trioxan mit 5 Gew.-% eines Polyformals abgeleitet von p-Xylylenglykol hat einen Schmelzbereich von 155 bis 160°C .

Der grosse Abfall des Schmelzpunktes der Mischpolymeren und der weite Schmelzbereich deuten beide darauf hin, daß die Bausteine der Mischpolymeren in unregelmässiger Verteilung abwechseln und es keine Blockmischpolymere sind. Blockmischpolymerisate mit derartig geringem Gehalt an Polyformal sollten Schmelzpunkte haben, die viel näher bei dem des Homopolymerisat von Trioxan liegen und einen engeren Schmelzbereich besitzen.

Wegen der Grösse des Schmelzbereiches der erfindungsgemäss hergestellten Mischpolymere sind die Bedingungen für

909884/1543

BAD ORIGINAL

die Verformung oder sonstige Verarbeitung in massiver Form nicht so kritisch, wie diejenigen für das Homopolymer. Die Mischpolymerisate eignen sich deshalb für eine leichtere Verarbeitung und sind von besonderem Interesse für filmbildende Massen. Diese Mischpolymere sind somit als Formmassen kommerziell attraktiver als die Homopolymerisate.

Die Geschwindigkeit des thermischen Abbaus der Mischpolymerisate, insbesondere derjenigen, die nach den beschriebenen Verfahren stabilisiert worden sind, ist wesentlich geringer als die des Homopolymers. Z.B. beträgt die Gewichtsabnahme bei 222°C eines Homopolyoxymethylens aus Trioxan ungefähr 3% in der Minute, während die Gewichtsabnahme der erfindungsgemäss hergestellten Polymere, die einer ammoniakalischen Waschbehandlung unterworfen wurden, im allgemeinen weniger ^{als} 0,5% in der Minute beträgt und bis zu 0,03% in der Minute betragen kann. Diese überraschende Stabilität bei Temperaturen weit über ihrem Schmelzpunkt macht diese Mischpolymerisate für die Herstellung von Gegenständen (z.B. Isolatoren in elektrischen Schaltanlagen) geeignet, die während ihres Gebrauchs erhöhten Temperaturen unterworfen werden können.

Die erfindungsgemäss erhaltenen Mischpolymerisate mit mindestens 90 Mol-% an Oxymethylengruppen sind zäh und dimensionsstabil bei oder über Raumtemperatur und ihre sehr niedrige Geschwindigkeit des thermischen Abbaus macht sie besonders wertvoll als Formmassen (z.B. in

909884/1543

BAD ORIGINAL

Spritzguss-, Formpress- und Strangpressverfahren) und zum Schmelzspinnen und Giessen von Fasern und Folien. Bevorzugt sind erfindungsgemäß hergestellte forabare Polymerisate mit einem Erweichungspunkt von mindestens 150°C. Sie können auch gelöst in einem Lösungsmittel zu Folien gegossen oder zu Fasern gesponnen werden. Geeignete Lösungsmittel sind o- und p-Chlorphenol, Benzylalkohol und α -Naphthol. Diese Polymere können z.B. in der elektrotechnischen Industrie zur Herstellung von kleinen Getrieben, Walzenlagern, Buchsen, Klemmen und Nocken, in der Motorenindustrie zur Herstellung von Staubkappen oder Kappen für Abschmiernippel und Lager, wie Spurstangenverbindungen, Lampenverkleidungen, Instrumentengehäuse, niedrig beanspruchte Getriebe, wie Ölpumpengetriebe, Tachometergetriebe und Windschutzscheibenwischergetriebe, selbstsperrende Gewinderinge und andere kleine Formlinge, verwendet werden. Erfindungsgemässe Mischpolymere mit geringeren Mengen an Oxymethylengruppen besitzen verminderte Stärke, Härte und einen niedrigeren Erweichungspunkt. Sie sind jedoch als Weichmacher, Schmiermittel usw. geeignet. Diese von Polyformalen von ungesättigten Diolen abstammenden Polymere sind zu Anwendungen geeignet, wo eine chemische Modifizierung der Produkte erwünscht ist.

Die Erfindung wird durch folgende Beispiele erläutert.
Teile bedeuten Gewichtsteile.

909884/1543

BAD ORIGINAL

Beispiel 1

20 Teile Trioxan, enthaltend weniger als 0,001 % Feuchtigkeit, und 1 Teil Poly-(Äthylenglykolformal) mit einem Molekulargewicht von etwa 6 000 werden in 13,5 Teilen trockenem n-Heptan gelöst. Die Lösung wird erhitzt, in einer Atmosphäre von trockenem Stickstoff bei einer Badtemperatur von 80 bis 100°C gerührt und mit 0,1 Teilen Bortrifluorid-Ätherat versetzt. Innerhalb kurzer Zeit beginnt die Polymerisation. Das Erhitzen und Rühren unter Stickstoff wird weitere 5 Stunden fortgesetzt, danach wird die Masse abgekühlt. Die kalte Mischung wird dann filtriert, der Festkörper fein mit Aceton vermahlen, filtriert, und dann noch zweimal durch Aufschlännen in Aceton gewaschen. Man erhält 16,5 Teile eines weißen Festkörpers. Dieser wird in einer Mischung aus 9 Teilen konzentriertem, wässrigem Ammoniak, 40 Teilen Wasser und 8 Teilen Methanol suspendiert. Die Suspension wird wenig unterhalb ihres Siedepunktes 2 Stunden erhitzt, dann filtriert, mehrmals mit Wasser gewaschen und im Vakuum getrocknet. Man erhält 13,5 Teile des Polymeren. 0,9248 Teile dieses Polymeren werden 20 Minuten in den Dämpfen von siedendem Methylsalicylat bei 222°C unter Stickstoff erhitzt. Nach dem Abkühlen des Feststoffes und nochmaligem Wiegen verbleiben 0,7555 Teile. Nach weiteren 20 Minuten Extrahieren bei 222°C ist das Gewicht der gleichen Probe nur auf 0,7462 Teile gesunken.

Beispiel

Poly-(Äthylenglykolformal) wird wie folgt hergestellt: Eine Mischung aus 90 Teilen reinem Dioxolan und 0,18 Teilen konzentrierter Schwefelsäure wird 5 Stunden unter Rückfluß bei einer Badtemperatur von 110°C erhitzt und in einen viskosen Sirup umgewandelt. Hierauf gibt man 1 Teil Triäthylamin und anschließend 2 Teile Phenylisocyanat zu und rührt diese Mischung weitere 3 Stunden bei einer Badtemperatur von 100 bis 110°C. Der Rührer wird entfernt und die Mischung dann bei einer Badtemperatur von 150°C ^{einem} unter/Vakuum von 1 mm Hg erhitzt. Nach dem Abkühlen erstarrt das Produkt zu einer harten, wachsartigen Masse; im Ultrarot-Spektrum fehlen die charakteristischen Banden für Hydroxylgruppen.

4 Teile dieses Poly-(Äthylenglykolformals) und 25 Teile praktisch wasserfreies Trioxan werden zusammen in einem Glasbehälter unter Stickstoff zu einer homogenen Lösung geschmolzen, die dann durch Kühlung in einer Mischung von Aceton und festem Kohlendioxyd wieder verfestigt wird. 0,03 Teile Bortrifluoridätherat werden zu der gekühlten Lösung in den Glasbehälter gegeben, der hierauf verschlossen und auf eine Temperatur von 100°C erhitzt und bei dieser Temperatur gehalten wird. Nach einer Induktionszeit von ungefähr 2 Stunden verläuft die Polymerisation recht schnell. Der Behälter wird wei-

90888/1543
BAD ORIGINAL

BAD ORIGINAL

tere 3 Stunden erhitzt, dann geöffnet und der Inhalt wird mit Äthanol mit einem Gehalt von 1 % Tri-n-butylamin vermahlen und dann filtriert. Die erhaltene Festsubstanz wird in einem Homogenisator mit 100 Teilen einer kalten 15%igen wässrigen Ammoniaklösung gemischt, filtriert, in dem Homogenisator mit 100 Teilen einer wässrigen 20 % Natriumsulfit und 1 % Natriumcarbonat enthaltenden Lösung gemischt und wieder filtriert. Das Polymer wird schließlich mehrmals in dem Homogenisator mit Wasser gewaschen und im Vakuum getrocknet. Es werden 17 Teile farbloses Polymer erhalten. Nach 20 Minuten Erhitzen von 0,9410 Teilen bei 222°C unter Stickstoff gemäß Beispiel 1 verbleiben 0,8690 Teile, die sich nach weiteren 20 Minuten Behandlung bei dieser Temperatur auf 0,8214 Teile vermindern.

Beispiel 3

Es wird auf folgende Weise ein Polyformal aus p-Xylylenglykol (1,4-bis-Hydroxymethylbenzol) hergestellt: Eine Mischung aus 27,6 Teilen p-Xylylenglykol, 30 Teilen 30%iger wässriger Formaldehyd-Lösung und 1,2 Teilen konzentrierter Chlorwasserstoffsäure wird zur Entfernung von Wasser bei einem Druck von 12 mm Quecksilber und einer Badtemperatur von 50°C 2 Stunden destilliert. Der Druck wird dann auf 0,5 mm gesenkt und die Temperatur weitere 2 Stunden auf 80°C erhöht. 0,05 Teile D-Campfer-10-sulfonsäure

werden dann zugegeben. Die Mischung wird auf 200 bis 220°C und 0,5 mm Hg erhitzt, bis keine weitere Destillation festgestellt werden kann. Man erhält einen Rückstand von 31,5 Teilen Poly-(p-xylylenglykolformal), das ein wachsartiger Stoff mit einem Schmelzpunkt von 79,5°C und einem Molekulargewicht von 3 000 ist.

1,5 Teile des erhaltenen Poly-(p-xylylenglykolformal) und 20 Teile reines Trioxan werden zusammen in einer Glasröhre zu einer homogenen Lösung, ^{geschmolzen} die dann unter Stickstoff auf -40°C gekühlt wird. 0,02 Teile Bortrifluorid-Ätherat werden zu der gekühlten Lösung gegeben, das Rohr wird dann zugeschmolzen und 4 Stunden auf 100°C erhitzt. Das entstandene Polymer wird aus dem Rohr entnommen, gemahlen, mit heißem Wasser in einem Homogenisator gewaschen, filtriert, in Aceton durch Suspendieren gewaschen und dann auf einem Filter gewaschen und schließlich mit heißem Wasser in einem Homogenisator wieder aufgeschlämmt. Das Polymerisat wird dann 2 Stunden in einer mäßig unter Rückfluß kochenden Mischung von 18 Teilen konzentriertem Ammoniak, 40 Teilen Wasser und 16 Teilen Äthanol suspendiert und danach filtriert und getrocknet. Man erhält 14,6 Teile Polymerisat.

0,9480 Teile des Polymers werden gemäß Beispiel 1 bei 222°C unter Stickstoff 20 Minuten erhitzt, wonach 0,8248

BAD ORIGINAL

909884/1543

Teile zurückbleiben, die sich nach weiteren 20 Minuten bei 222°C auf 0,7880 Teile vermindern.

Beispiel 4

0,1 Teile gemäß Beispiel 3 hergestelltes Polyformal wird in einer Mischung von 20 Teilen praktisch wasserfreiem Trioxan und 3,5 Teilen n-Heptan gelöst. Die Mischung wird gerührt und unter Stickstoff auf 70°C erhitzt. Die erhaltene Lösung wird mit 0,01

Teilen Eisen(III)-chlorid in 0,7 Teilen Äther gelöst versetzt, wonach die Polymerisation beginnt und durch Erhitzen für weitere 2 Stunden auf 70°C vervollständigt wird.

Das feste Produkt wird mit Aceton vermahlen, filtriert und nacheinander mit Natriumcarbonat-Lösung und Wasser gewaschen. Das feinverteilte Polymer wird dann 4 Stunden bei 150°C in einem verschlossenen Behälter mit dem 3,5-Fachen seines Gewichts einer Mischung von 10 Teilen Wasser, 13 Teilen konzentrierter Ammoniak-Lösung und 20 Teilen Äthanol erhitzt. 9,4 Teile des Polymers mit einer Eigenviskosität von 1,07 und einem Gehalt von 0,72 Gew.-% $-\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{O}-$ Einheiten im Polymer werden durch Filtration gewonnen (C 40,31; H 6,80).

Eine gewogene Menge des Polymers wird zweimal je 20 Minuten auf 222°C gemäß Beispiel 1 erhitzt. Wenn die Geschwindigkeit des Gewichtsverlustes ungefähr nach einer Reaktion erster Ordnung verläuft, entsprechen die verbliebenen Gewichte den Zersetzungsgeschwindigkeiten (breakdown rates)

von 0,23 und 0,19 % pro Minute.

Beispiel 5

Zu einer Mischung von 0,2 Teilen gemäß Beispiel 3 hergestelltem Poly-(p-xylylenglykolformal), 20 Teilen gereinigtem Trioxan und 3,5 Teilen n-Heptan, wird bei 80°C unter Stickstoff und Rühren eine Lösung von 0,001 Teilen wasserfreiem Eisen-(III)-chlorid in 0,7 Teilen Äther gelöst zugegeben. Die Polymerisation beginnt nach 30 Minuten und die Mischung wird danach 2 1/2 Stunden bei 80°C gehalten. Das erhaltene Polymer wird zuerst durch Mahlen mit heißer verdünnter wässriger Kaliumhydroxyd-Lösung, dann mit heißem Wasser gewaschen und schließlich wie in Beispiel 4 der gleichen Behandlung mit wässrigem alkoholischem Ammoniak unterworfen. Das erhaltene Polymer besitzt eine Eigenviskosität von 1,0 (gemessen wie in Beispiel 4). Wenn die Zerfallsgeschwindigkeit bei 222°C einer Reaktion erster Ordnung folgt, betragen die Geschwindigkeiten bei aufeinanderfolgenden 20-minütigen Intervallen 0,065 und 0,025 % pro Minute.

Beispiel 6

Zu einer Mischung von 20 Teilen umkristallisiertem Trioxan und 3,5 Teilen n-Heptan wird ein Teil gemäß Beispiel 3 hergestelltes Poly-(p-xylylenglykolformal) vom Molgewicht 3000 zugegeben. Die Mischung wird unter Stickstoff auf 70°C erwärmt, gerührt und mit 0,0015 Teilen Eisen(III)-chlorid

in 0,7 Teilen Diäthyläther versetzt. Die Polymerisation verläuft rasch und wird durch einstündiges Erhitzen auf 70°C vervollständigt. Das Produkt wird gemahlen, mit Aceton und anschließend mit heißem wässrigen Ammoniak gewaschen und dann mit einer Mischung von 13 Teilen konzentriertem wässrigem Ammoniak, 40 Teilen Wasser und 8 Teilen Äthanol unter Rückfluß erhitzt. Man erhält 12,5 Teile eines Mischpolymers mit 5 Gew.-% $-\text{CH}_2\text{O}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{O}-$ Einheiten (C 42,03; H 7,0).

Die Geschwindigkeit des Gewichtsverlustes des Polymers während aufeinanderfolgender 20-Minutenperioden beträgt 0,55 % pro Minute in der ersten Periode und 0,18 % in der zweiten und vermindert sich auf eine Gesamtdurchschnittsgeschwindigkeit von 0,17 % pro Minute innerhalb eines Zeitraums von 140 Minuten.

Der Schmelzbereich des Polymers liegt bei 155 bis 160°C.

Die Geschwindigkeit des Gewichtsverlusts eines Homopolymerisats von Trioxan, das unter ähnlichen Bedingungen hergestellt wurde, beträgt etwa 3 % pro Minute und sein Schmelzpunkt liegt bei 170°C.

Beispiel 7

0,2 Teile Poly-(p-xylylenglykolformal) vom Molgewicht 3780, hergestellt gemäß Beispiel 4, und 0,0025 Teile wasserfreies

Eisen(III)-chlorid werden in 6 Teilen Nitrobenzol gelöst und die erhaltene Lösung wird in eine Mischung aus 20 Teilen gereinigtem Trioxan und 3,5 Teilen n-Heptan injiziert und bei 70°C unter Stickstoff gerührt. Die Polymerisation beginnt sofort und wird durch zweistündiges Erhitzen auf 70°C vervollständigt. Die erhaltene polymere Masse wird gemahlen, gewaschen und gemäß Beispiel 4 mit Ammoniak behandelt. Das farblose Polymer hat eine Eigenviskosität von 1,0. Nach 20-minütigem Erhitzen von 0,7092 Teilen auf 222°C unter Stickstoff gemäß Beispiel 1 verbleiben 0,6707 Teile; nach weiteren 20 Minuten Behandlung bei dieser Temperatur hinterbleiben 0,6438 Teile.

Beispiel 8

Eine Mischung von 28,8 Teilen 2,2,4,4-Tetramethylcyclobutan-1,3-diol, 7,6 Teilen Paraformaldehyd und 0,1 Teilen D-Campfer-10-sulfonsäure wird in 35 Teilen Benzol unter Rückfluß erhitzt, wobei das Wasser aus den kondensierten Dämpfen in einem Dean-Stark-Abscheider entfernt wird. Nach 2 Stunden werden 0,6 Teile Paraformaldehyd zugegeben und das Erhitzen eine weitere Stunde fortgesetzt. Das Benzol wird bei 80°C/12 mm Hg abdestilliert. Nach dem Abkühlen des Rückstands erhält man ein farbloses, festes Polyformal.

Eine Mischung von 1,5 Teilen dieses Polyformals, 15,8 Teilen

BAD ORIGINAL

909884/1543

reinem Trioxan und 10,5 Teilen n-Heptan wird gerührt und in einem Glasgefäß auf 80°C unter Stickstoff erhitzt, bis eine homogene Lösung erhalten wird. Hierauf werden 0,02 Teile Bortrifluorid-Ätherat zugegeben. Nach einer kurzen Induktionsperiode findet eine lebhafte Polymerisation statt. Die Mischung wird gerührt und weitere 45 Minuten auf etwa 80°C erhitzt. Die Mischung wird danach abgekühlt und dann mit Aceton, das wenig Triäthylamin enthält, verdünnt. Das suspendierte Polymer wird fein gemahlen, filtriert und mit frischem Aceton gewaschen. Es wird dann in einem Homogenisator mit heißem, wässrigem 5%igem Ammoniak aufgeschlämmt, filtriert und 4 Stunden mit einer Mischung von 60 Teilen Wasser, 14 Teilen konzentriertem wässrigem Ammoniak und 12 Teilen Äthanol gelinde gekocht. Nach dem Filtrieren und Trocknen werden 8,5 Teile eines farblosen Polymers erhalten.

1,0 g des Polymers werden gemäß Beispiel 1 20 Minuten auf 222°C erhitzt; es hinterbleiben 0,8788 g, die sich nach weiteren 20 Minuten Behandlung bei 222°C auf 0,8637 g vermindern.

Beispiel 9

Das Polyformal von Buten-2-diol-1,4 wird durch Erhitzen einer Mischung von 88 Teilen des Diols, 32 Teilen Paraformaldehyd, 0,5 Teilen Amberlite 1R-120(H)-Harz und 440 Teilen

Benzol in einer Vorrichtung mit einem Dean-Stark-Abscheider hergestellt, bis ungefähr 18 Teile Wasser abgetrennt sind. Das Amberlite-Harz wird abfiltriert und das Benzol und das als Nebenprodukt entstandene cyclische Formal durch Destillation entfernt. Die viskose Flüssigkeit wird hierauf 4 Stunden auf $220^{\circ}\text{C}/0,5$ mm Hg erhitzt.

Eine Mischung von 20,5 Teilen trockenem Trioxan und 2,05 Teilen Polyformal wird bei 70°C mit 0,023 Teilen Bortrifluorid-Ätherat versetzt. Die Polymerisation verläuft rasch; die hellbraune feste Masse wird nach 15 Minuten abgekühlt, zerkleinert und mit einer Mischung von 8 Teilen "880"-Ammoniak, 79 Teilen Äthanol und 100 Teilen Wasser 2 Stunden unter Rückfluß erhitzt. Nach 16-stündigem Trocknen des Festkörpers im Vakuum bei 80°C werden 14,1 Teile eines weißen Polymerisats erhalten. Nach dem Erhitzen von 1,0 Teilen der Probe in einem Bad auf 222°C und Entfernen, Abkühlen und Wiegen der Probe in bestimmten Zeitabständen wird festgestellt, daß dieses Produkt 2 % seines Gewichtes mit einer Geschwindigkeit von 0,14 % pro Minute verloren hat und danach die Abbaugeschwindigkeit erster Ordnung konstant 0,05 % pro Minute beträgt.

Das Polymer wird 3 Minuten bei 170°C unter einem Druck von 20 Tonnen formgepreßt und liefert einen zähen, blasenfreien

BAD ORIGINAL

909884/1543

Film von 0,127 mm Stärke, der ohne Reißen gebogen werden kann. Das Polymer kann auch bei 170°C zu starken Fäden schmelzgesponnen werden.

Beispiel 10

Poly-(decamethylenformal) wird durch übliche Umacetalisierung aus 1,10-Decamethylenglykol und Dibutylformal in Gegenwart von p-Toluolsulfonsäure als Katalysator hergestellt. Eine Mischung von 1,3 Teilen dieses Formals mit 12,9 Teilen trockenem Trioxan wird bei 85°C hergestellt. In diese Mischung wird eine Lösung von 0,0084 Teilen Bortrifluorid-Ätherat in 0,2 Teilen Diäthyläther eingespritzt. Nach 4 Stunden wird der Festkörper abgekühlt, zerkleinert und mit 4 Teilen "880"-Ammoniak, 40 Teilen Methanol und 50 Teilen Wasser 3 Stunden unter Rückfluß erhitzt.

Das erhaltene weiße Pulver wird abfiltriert, mit Aceton gewaschen und bei 65°C im Vakuum 16 Stunden getrocknet; man erhält 7,7 Teile des Polymers.

Das Polymer wird gemäß Beispiel 8 auf 222°C erhitzt. Nach einem sehr raschen anfänglichen Gewichtsverlust beträgt die Abbaugeschwindigkeit erster Ordnung des Polymers 0,1 % pro Minute.

Polymere mit ähnlichen Eigenschaften können auch durch Mischpolymerisation von Trioxan mit Polyformalen aus Polymethylenglykolen mit 6 bis 12 Methylengruppen hergestellt werden.

Patentansprüche

BAD ORIGINAL

909884/1543

Patentansprüche

1. Mischpolymer, enthaltend das Produkt der Polymerisation eines cyclischen Oligomers von Formaldehyd mit einem Polyformal.
2. Mischpolymer nach Anspruch 1, d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t, daß das cyclische Oligomer von Formaldehyd Trioxan ist.
3. Mischpolymer nach Anspruch 1 oder 2, d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t, daß das Polyformal von einem Diol mit einem aromatischen Kern in der Kette zwischen zwei Hydroxymethylengruppen abgeleitet ist.
4. Mischpolymer nach Anspruch 3, d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t, daß das Polyformal Poly-(p-xylylenglykolformal) ist.
5. Mischpolymer nach Anspruch 1 oder 2, d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t, daß das Polyformal von einem Polymethylenglykol abgeleitet ist.
6. Mischpolymer nach Anspruch 5, d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t, daß das Polyformal Polyäthylenglykolformal ist.

7. Mischpolymer nach Anspruch 5, d a d u r c h
g e k e n n z e i c h n e t, daß das Polymethylenglykol
6 bis 12 Methylengruppen enthält.
8. Mischpolymer nach Anspruch 7, d a d u r c h
g e k e n n z e i c h n e t, daß das Polyformal Poly-(deca-
methylenglykolformal) ist.
9. Mischpolymer nach Anspruch 1 oder 2, d a d u r c h
g e k e n n z e i c h n e t, daß das Polyformal von einem
Diol mit äthylenischen Doppelbindungen in der Kette zwischen
den Hydroxylgruppen abgeleitet ist.
10. Mischpolymer nach Anspruch 9, d a d u r c h
g e k e n n z e i c h n e t, daß das Polyformal Poly-
(buten-2-diol-1,4-formal) ist.
11. Mischpolymer nach Anspruch 1, d a d u r c h
g e k e n n z e i c h n e t, daß das Polyformal von einem
Cycloalkylenglykol abgeleitet ist.
12. Mischpolymer nach Anspruch 11, d a d u r c h
g e k e n n z e i c h n e t, daß das Polyformal Poly-
(2,2,4,4-tetramethylcyclobutan-1,4-diolformal) ist.

BAD ORIGINAL

909884/1543

13. Mischpolymer nach Anspruch 1 bis 12, d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t, daß das Polyformal ein Molgewicht von mindestens 3000 besitzt.

14. Mischpolymer nach Anspruch 1 bis 13, d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t, daß nicht mehr als 99,9 Mol-% der Einheiten in der Polymerkette Oxymethyleneinheiten sind.

15. Mischpolymer nach Anspruch 14, d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t, daß 90 bis 99,5 Mol-% der Einheiten in der Polymerkette Oxymethyleneinheiten sind.

16. Mischpolymer nach Anspruch 15, d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t, daß 95 bis 98,5 Mol-% der Einheiten in der Polymerkette Oxymethyleneinheiten sind.

17. Mischpolymer nach Anspruch 1 bis 16, d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t, daß es eine Eigenviskosität von mindestens 1,0, gemessen als 0,5%ige Lösung in p-Chlorphenol enthaltend 2 % α -Pinen bei 60°C, besitzt.

18. Mischpolymer nach Anspruch 1 bis 17, d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t, daß die Polymerketten im wesentlichen frei von endständigen Oxymethylenhydroxygruppen ($-OCH_2OH$) sind.

19. Mischpolymer nach Anspruch 18, d a d u r c h
g e k e n n z e i c h n e t, daß es eine Gewichtsverlust-
geschwindigkeit von weniger als 0,5 % pro Minute bei 222°G
(bei einer Reaktion erster Ordnung) besitzt.

20. Mischpolymer nach Anspruch 19,
g e k e n n z e i c h n e t durch eine Gewichtsverlust-
geschwindigkeit bei 222°G, nach anfänglichem 20-minütigem
Erhitzen auf 222°G, von weniger als 0,1 % pro Minute bei
einer Reaktion erster Ordnung.

21. Mischpolymer , enthaltend das Produkt einer Misch-
polymerisation eines cyclischen Oligomers von Formalde-
hyd mit einem Polyformal mit sich wiederholenden Einheiten
der Struktur $-O-CH_2-O-R-$, wobei R ein zweiwertiger orga-
nischer Rest ist, der sich von einem Diol durch Entfer-
nen der zwei Hydroxylgruppen ableitet und in den Einhei-
ten entlang der Kette variieren kann, und wobei mindestens
20 % der Reste der Struktur R mindestens zwei benachbarte
Kohlenstoffatome in der Polymerkette enthalten.

22. Mischpolymer, bei dem mehr als 50 von jeweils 100
Einheiten in der Polymerkette $-CH_2O-$ Einheiten und der Rest
 $-RO-$ Einheiten sind, wobei R sich von einem Diol mit einem
aromatischen Kern zwischen zwei Hydroxymethylengruppen ab-
leitet.

BAD ORIGINAL

909884/1543

23. Mischpolymer nach Anspruch 22, d a d u r c h
g e k e n n z e i c h n e t, daß R die Struktur



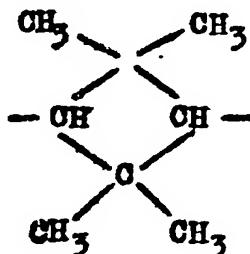
besitzt.

24. Mischpolymer, bei dem mehr als 50 von jeweils 100
Einheiten in der Polymerkette $-\text{CH}_2\text{O}-$ Einheiten und der
Rest $-\text{RO}-$ Einheiten sind, wobei R sich von einem Diol
mit Äthylenischen Doppelbindungen in der Kette zwischen
den Hydroxylgruppen ableitet.

25. Mischpolymer nach Anspruch 24, d a d u r c h
g e k e n n z e i c h n e t, daß R die Struktur
 $-\text{CH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_2-$ besitzt.

26. Mischpolymer, bei dem mehr als 50 von jeweils
100 Einheiten in der Polymerkette $-\text{CH}_2\text{O}-$ Einheiten und der
Rest $-\text{RO}-$ Einheiten sind, wobei R sich von einem Cycloalky-
lenglykol ableitet.

27. Mischpolymer nach Anspruch 26, wobei R die Struktur



besitzt.

28. Mischpolymer, bei dem mehr als 50 von jeweils 100 Einheiten in der Polymerkette $-\text{CH}_2\text{O}-$ Einheiten und der Rest $-\text{RO}-$ Einheiten sind, wobei R sich von einem Polymethylenglykol mit 6 bis 12 Methylengruppen ableitet.
29. Mischpolymer nach Anspruch 27, wobei R die Struktur $-(\text{CH}_2)_{10}-$ besitzt.
30. Mischpolymer nach Anspruch 22 bis 29, mit einer Eigenviskosität von mindestens 1,0, gemessen als 0,5%ige Lösung in p-Chlorphenol mit 2 % α -Pinen bei 60°C .
31. Mischpolymer nach Anspruch 22 bis 30, mit einer Gewichtsverlustgeschwindigkeit bei 222°C von weniger als 0,1 % pro Minute bei einer Reaktion erster Ordnung, nachdem es anfänglich 20 Minuten einer Temperatur von 222°C ausgesetzt worden ist.
32. Mischpolymer nach Anspruch 22 bis 31, d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t, daß 90 bis 99,5 Mol-% der Einheiten in der Polymerkette Oxymethyleneinheiten sind.
33. Mischpolymer nach Anspruch 32, d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t, daß 95 bis 98,5 Mol-% der Einheiten in der Polymerkette Oxymethyleneinheiten sind.

BAD ORIGINAL

309884/1543

34. Mischpolymer nach Anspruch 22 bis 33, d a d u r c h
g e k e n n z e i c h n e t, daß die Polymerkette im wesent-
lichen frei von endständigen Oxymethylenhydroxygruppen
($-\text{OCH}_2\text{OH}$) sind.

35. Verfahren zur Herstellung eines Mischpolymers mit
Oxymethyleneinheiten, d a d u r c h
g e k e n n z e i c h n e t, daß ein cyclisches Oligomer
von Formaldehyd zusammen mit einem Polyformal in Gegenwart
eines elektrophilen Katalysators und in Gegenwart von nicht
mehr als einer sehr geringen Wassermenge polymerisiert wird.

36. Verfahren nach Anspruch 35, d a d u r c h
g e k e n n z e i c h n e t, daß man als cyclisches Oligo-
mer von Formaldehyd Trioxan verwendet.

37. Verfahren nach Anspruch 35 oder 36, d a d u r c h
g e k e n n z e i c h n e t, daß man in Gegenwart eines Lösungs-
mittels arbeitet.

38. Verfahren nach Anspruch 37, d a d u r c h
g e k e n n z e i c h n e t, daß man als Lösungsmittel einen
Kohlenwasserstoff mit mindestens 6 Kohlenstoffatomen verwen-
det.

39. Verfahren nach Anspruch 35 bis 38, d a d u r c h
g e k e n n z e i c h n e t, daß man als elektrophilen
Katalysator eine Lewissäure verwendet.
40. Verfahren nach Anspruch 39, d a d u r c h
g e k e n n z e i c h n e t, daß man als elektrophilen
Katalysator Bortrifluorid allein oder als Komplex ver-
wendet.
41. Verfahren nach Anspruch 40, d a d u r c h
g e k e n n z e i c h n e t, daß man als elektrophilen
Katalysator Bortrifluorid-Diäthylätherat verwendet.
42. Verfahren nach Anspruch 35 bis 38, d a d u r c h
g e k e n n z e i c h n e t, daß man als elektrophilen
Katalysator Eisen(III)-chlorid verwendet.
43. Verfahren nach Anspruch 35 bis 42, d a d u r c h
g e k e n n z e i c h n e t, daß man den Katalysator in
einer Menge von 0,0001 bis 0,1 Teile aktiven Bestandteil
je 100 Teile Monomer verwendet.
44. Verfahren nach Anspruch 35 bis 43, d a d u r c h
g e k e n n z e i c h n e t, daß man die Polymerisation
bei 50 bis 90°C durchführt.

BAD ORIGINAL

909884/1543

45. Verfahren nach Anspruch 35 bis 44, d a d u r c h
g e k e n n z e i c h n e t, daß man die Polymerisation
unter Scherbedingungen durchführt.

46. Verfahren nach Anspruch 35 bis 45, d a d u r c h
g e k e n n z e i c h n e t, daß man die polymerisierte
Masse von nicht umgesetzten Monomeren und Katalysatorrück-
ständen durch Lösungsmittlextraktion abtrennt.

47. Verfahren nach Anspruch 35 bis 46, d a d u r c h
g e k e n n z e i c h n e t, daß man das Mischpolymer zu-
erst von den Katalysatorrückständen befreit und dann in
einer inerten Atmosphäre zur Abspaltung der endständigen
Oxymethylenhydroxygruppen ($-OCH_2OH$) auf mindestens $160^{\circ}C$
erhitzt.

48. Verfahren nach Anspruch 47, d a d u r c h
g e k e n n z e i c h n e t, daß man das Mischpolymer in
Gegenwart einer schwachen Säure erhitzt.

49. Verfahren nach Anspruch 35 bis 36, d a d u r c h
g e k e n n z e i c h n e t, daß man das Mischpolymer mit
einer Lösung einer Base bei erhöhter Temperatur zur Ab-
spaltung der endständigen Oxymethylenhydroxygruppen be-
handelt.

50. Verfahren nach Anspruch 49, d a d u r c h
g e k e n n z e i c h n e t, daß man als Base Ammoniak ver-

909884/1543

BAD ORIGINAL

wendet.

51. Verfahren nach Anspruch 49 oder 50, d a d u r c h
g e k e n n z e i c h n e t, daß man das Mischpolymer vor
der Behandlung in einen fein verteilten Zustand bringt.

52. Verfahren nach Anspruch 49 bis 51, d a d u r c h
g e k e n n z e i c h n e t, daß man das Mischpolymer in
der Lösung der Base löst.

53. Verfahren nach Anspruch 52, d a d u r c h
g e k e n n z e i c h n e t, daß man als Lösungsmittel
eine Mischung von Wasser mit einem wassermischbaren Al-
kohol, einem wassermischbaren Keton oder einem Äther ver-
wendet.

54. Verfahren nach Anspruch 53, d a d u r c h
g e k e n n z e i c h n e t, daß man als Lösungsmittel eine
Mischung von Wasser und Methanol verwendet.

55. Verfahren nach Anspruch 49 bis 54, d a d u r c h
g e k e n n z e i c h n e t, daß man die Behandlung unter
Rückfluß durchführt.

56. Verfahren nach Anspruch 35 bis 46, d a d u r c h
g e k e n n z e i c h n e t, daß man das Mischpolymer

BAD ORIGINAL

909884/1543

endgruppenstabilisiert.

57. Verfahren nach Anspruch 56, d a d u r c h
g e k e n n z e i c h n e t, daß man das Mischpolymer mit
einem Carbonsäureanhydrid umsetzt.

58. Verfahren nach Anspruch 35 bis 57, d a d u r c h
g e k e n n z e i c h n e t, daß man ein Polyformal ver-
wendet, das sich von Polymethylenglykol ableitet.

59. Verfahren nach Anspruch 58, d a d u r c h
g e k e n n z e i c h n e t, daß man als Polyformal eine
sich von Äthylenglykol ableitende Verbindung verwendet.

60. Verfahren nach Anspruch 58, d a d u r c h
g e k e n n z e i c h n e t, daß man ein Polymethylenglykol
mit 6 bis 12 Methylengruppen verwendet.

61. Verfahren nach Anspruch 60, d a d u r c h
g e k e n n z e i c h n e t, daß man als Polyformal eine
sich von 1,10-Decamethylenglykol ableitende Verbindung ver-
wendet.

62. Verfahren nach Anspruch 35 bis 57, d a d u r c h
g e k e n n z e i c h n e t, daß man als Polyformal eine
sich von einem Diol mit einem aromatischen Kern zwischen

zwei Hydroxymethylengruppen ableitende Verbindung verwendet.

63. Verfahren nach Anspruch 62, d a d u r c h
g e k e n n z e i c h n e t, daß man als Polyformal eine
sich von p-Xylylenglykol ableitende Verbindung verwendet.

64. Verfahren nach Anspruch 35 bis 57, d a d u r c h
g e k e n n z e i c h n e t, daß man als Polyformal eine
sich von einem Diol mit Äthylenischen Doppelbindungen
in der Kette zwischen den Hydroxylgruppen ableitende Ver-
bindung verwendet.

65. Verfahren nach Anspruch 64, d a d u r c h
g e k e n n z e i c h n e t, daß man als Polyformal eine
sich von Buten-2-diol-1,4 ableitende Verbindung verwendet.

66. Verfahren nach Anspruch 35 bis 57, d a d u r c h
g e k e n n z e i c h n e t, daß man als Polyformal eine
sich von einem Cycloalkylenglykol ableitende Verbindung
verwendet.

67. Verfahren nach Anspruch 66, d a d u r c h
g e k e n n z e i c h n e t, daß man als Polyformal eine
sich von 2,2,4,4-Tetramethylcyclobutan-1,3-diol ableiten-
de Verbindung verwendet.

BAD ORIGINAL

909884/1543

68. Geformte Gebilde aus einem festen Mischpolymer, bestehend aus dem Polymerisationsprodukt von Trioxan mit einem Polyformal.

69. Stranggepresste Gebilde aus einem festen Mischpolymer, bestehend aus dem Polymerisationsprodukt von Trioxan mit einem Polyformal.

70. Film bzw. Folie aus einem festen Mischpolymer, bestehend aus dem Polymerisationsprodukt von Trioxan mit einem Polyformal.

71. Faser aus einem festen Mischpolymer, bestehend aus dem Polymerisationsprodukt von Trioxan mit einem Polyformal.

PAUL FANWALTE
DIP.-ING. H. FRIEDKE, DIP.-ING. H. BOHR
DIP.-ING. ...

BAD ORIGINAL

909884 / 1543

